PCT/DE 00/01259

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

158
26/10

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 24 JUL 2000
WIPO PCT

DE 00/1259

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:	199 18 137.3
Anmeldetag:	21. April 1999
Anmelder/Inhaber:	PPG Industries Lacke GmbH, Wuppertal/DE
Bezeichnung:	Polymer
IPC:	C 08 F, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 7. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Aguri

A 9161 pat
03/00
EDV-L

183/98004-3
21. April 1999

Zusammenfassung

Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung ggf. zusammen mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung zusammen in Gegenwart eines Polyurethans durchgeführt wird; und in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des erhaltenen Produkts mit mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung ggf. zusammen mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung durchgeführt wird; gefolgt von einer Umsetzung des erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer; sowie dessen Verwendung.

183/98004-3
21. April 1999

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere sowie deren Verwendung, insbesondere auf dem Gebiet der Automobilserienlackierung.

Eine konventionelle Autolackschicht nach dem sogenannten "Basislack/Klarlackverfahren" mit ausreichender Steinschlagfestigkeit und gutem UV-Schutz besteht im allgemeinen aus insgesamt vier voneinander unterschiedlichen Schichten (Vierschichtaufbau). Diese vier Schichten werden nacheinander in getrennten Lackieranlagen aufgetragen.

Die erste, direkt auf dem Autoblech befindliche Schicht ist eine elektrophoretisch aufgetragene Schicht (Electrocoatschicht, KTL-Schicht), die durch Elektrotauchlackierung - hauptsächlich kathodische Tauchlackierung (KTL) - zwecks Korrosionsschutz aufgebracht und anschließend eingebrannt wird.

Die zweite, auf der Elektrocoatschicht befindliche und etwa 30 bis 40 µm dicke Schicht ist eine sogenannte Füllerschicht, die einerseits Schutz gegen mechanische Angriffe (Steinschlagschutzfunktion) bietet, andererseits die rauhe Oberfläche der Rohkarosserie für die nachfolgende Decklackierung glättet, kleinere Unebenheiten ausfüllt und die elektrophoretisch abgeschiedene Schicht (KTL-Schicht) vor der natürlichen UV-Strahlung schützt. Diese Schicht wird größtenteils durch Applikation eines Einbrennlackes, mit elektrostatischen Hochrotationsglocken und anschließendem Einbrennvorgang bei Temperaturen über 130 °C erzeugt.

Die dritte, auf der Füllerschicht befindliche Schicht ist die Basislackschicht, die durch entsprechende Pigmente der Karosserie die gewünschte Farbe gibt. Der Basislack wird im herkömmlichen Spritzverfahren aufgetragen. Die Schichtdicke dieser herkömmlichen Basislackschicht liegt je nach Farbton zwischen etwa 12 bis 25 µm. Meistens wird diese Schicht, besonders bei Metallic-Effektlacken, in zwei Verfahrensschritten aufgebracht. In einem ersten Schritt erfolgt die Auftragung mittels elektrostatischer Hochrotationsglocken, gefolgt von einem zweiten Auftrag mittels pneumatischer Zerstäubung. Diese Schicht wird (bei Verwendung von wäßrigem Basislack) mit Infrarotstrahlern und/oder durch Warmluftkonvektion zwischengetrocknet.

Die vierte und oberste, auf der Basislackschicht befindliche Schicht ist die Klarlackschicht, die meistens in einem Auftrag durch elektrostatische Hochrotationsglocken

aufgetragen wird. Sie verleiht der Karosserie den gewünschten Glanz und schützt den Basislack vor Umwelteinflüssen (UV-Strahlung, Salzwasser, etc.).
Anschließend werden die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam eingebrannt.

Im Hinblick auf den Umweltschutz werden immer mehr Automobilserienlacke auf Wasserbasis verwendet. Wäßrige Automobilserienlacke sind bestens eingeführt und aus der industriellen Anwendung nicht mehr wegzudenken, nicht nur aus Gründen des Umweltschutzes. Wäßrige Lacksysteme sind inzwischen nicht mehr nur das notwendige Übel, sondern stellen technologisch und vom Potential der Möglichkeiten eine ernst zu nehmende Alternative dar. Gleichwohl sind die Anforderungen in den letzten Jahren erheblich angestiegen. Die Notwendigkeit zur Steigerung der Produktivität bei gleichzeitiger weiterer Erniedrigung der Emissionswerte stellt neue Anforderungen an wäßrige Basislacksysteme. Insbesondere zu nennen ist die Verträglichkeit mit emissionsarmen Klarlacken (Pulver, Wasserklarlack, Pulverslurry) und die wegen kürzerer Verarbeitungscyclen notwendige Steigerung der Applikationssicherheit. So ist es z.B. sehr schwierig, mit einem Wasserbasislack des Stands der Technik , zusammen mit einem Pulverklarlack, die geforderten Haftungseigenschaften zu erreichen.
Insbesondere die Verträglichkeit mit Klarlacken auf Basis von Pulverslurry stellen besonders hohe Anforderungen an wäßrige Basislacke. Unter dem Begriff Pulverslurry wird eine Suspension aus Lackteilchen und Wasser verstanden, die üblicherweise aus 60 bis 70 Gew.-% Wasser und 30 bis 40 Gew.-% Festkörper besteht. Solche Zusammensetzungen sind beispielsweise aus der DE 196 13 547 C2 und DE 196 18 657 A1 bekannt. Die Verwendung einer solchen Pulverslurry zeichnet sich durch eine besonders einfache Applikation der entsprechenden Lacke aus. So kann ein solcher Lack mit einer herkömmlichen Spritzpistole aufgetragen werden; d.h. daß auf den Einsatz von speziell abgetrennten Elektrostat-Lackiervorrichtungen, wie sie für die Lackierung mit Pulverlacken notwendig sind, verzichtet werden kann. Ein unerwünschter Effekt, der bei der Verwendung herkömmlicher Basislacke auf Wasserbasis unter einer Klarlackschicht aus Pulverslurry beobachtet wird, ist das sogenannte "mud-cracking". Mit dieser Bezeichnung wird ein Oberflächenzustand der ausgehärteten Lackoberfläche beschrieben, der auf ein Reißen der Lackschichten zurückzuführen ist und mit dem Aussehen eines ausgetrockneten Wüstenbodens vergleichbar ist.

Des weiteren ist bei einem wäßrigen Metallicbasislack die sogenannte "Gasungsstabilität" besonders wichtig. Der Ausdruck "Gasungsstabilität" bezeichnet die Eigenschaft

eines ungeschützte Aluminiumteilchen enthaltenden Metallic-Effektlackes, bei dem die Aluminiumteilchen nicht mit dem Lösemittel Wasser unter Bildung von Wasserstoff reagieren.
Eine Möglichkeit der Beeinflussung dieser Eigenschaft ist die Verwendung von speziellen, besonders behandelten Aluminiumbronzen (EP-0 321 470). Solche Aluminiumbronzen sind teurer, weniger brillant und können unerwünschte Eigenschaften in das System einbringen, wie z.B. eine erhöhte Neigung zur Agglomeratbildung.
Eine andere Möglichkeit die Gasung zu verhindern ist der Zusatz entsprechender Additive (EP-0 206 615 B1 und EP-0 238 222 B1). In vielen Fällen handelt es sich um Additive, die neben ihren erwünschten Wirkungen auch negative Eigenschaften in das System einbringen können.

Aufgrund des gesteigerten Anforderungsprofils an einen in der Automobilindustrie verwendbaren wäßrigen Basislack kommen den rheologischen Eigenschaften eines solchen eine erhöhte Bedeutung zu.
Unter dem Begriff "rheologische Eigenschaften" wird verstanden, daß der Lack einerseits beim Spritzvorgang, also bei hohen Schergeschwindigkeiten, eine so niedrige Viskosität hat, daß er leicht zerstäubt werden kann, und andererseits beim Auftreffen auf dem Substrat, also bei niedrigen Schergeschwindigkeiten, eine so hohe Viskosität hat, daß er genügend standfest ist und keine Läuferbildung zeigt. Auch die Ausbildung eines ausgeprägten Metallic-Effektes hängt mit diesen Eigenschaften zusammen.

Zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften und zur besseren Ausbildung des Metallic-Effektes werden besondere Additive beschrieben (EP-0 281 936). Hierbei handelt es sich um spezielle Schichtsilikate, die beträchtliche Mengen an Alkali- oder Erdalkaliionen enthalten. Diese Ionen führen oft wegen ihrer wasseranziehenden Wirkung zu einer schlechten Schwitzwasserbeständigkeit im Gesamtaufbau einer Automobilbeschichtung.

Daher ist es ein Bestreben der Lackhersteller, solche Additive nach Möglichkeit zu vermeiden und als Bindemittel solche Polymere zu verwenden, die die gewünschten Eigenschaften von sich aus mitbringen, sogenannte "maßgeschneiderte" Polymere.

Einer der wichtigsten Vertreter dieser Spezies sind wäßrige Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen.

So beschreibt die EP-0 502 934 eine Mikrogeldispersion. Diese dient sowohl zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, als auch für eine Erhöhung der Gasungsstabilität von wäßrigen Metallicbasislacken. Die Herstellung dieser Mikrogeldispersionen erfolgt durch eine einstufige Polykondensation eines Polyesterpolyols mit einem Aminoplastharz (Melaminharz) in wäßriger Phase.
Die Verwendung dieses Mikrogels in Basislacken bei der Lackierung von Automobilkarosserien hat aber den Nachteil, daß die Haftung zwischen der Basislackschicht und einer darauf befindlichen, aus einem Pulverklarlack oder einer Pulverklarlackslurry aufgebrachten Klarlackschicht nicht den von der Automobilindustrie vorgeschriebenen Anforderungen entspricht.

Ferner sind aus der DE 195 04 015 A1 Mikrogele bekannt, die durch Polymerisation einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung (Polyacrylat) mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters hergestellt werden. Der Polyester wirkt hierbei als Emulgator und Stabilisator.
Diese Mikrogele haben den Nachteil, daß die rheologischen Eigenschaften dieser Lakke nicht mehr den gesteigerten Anforderungen der Automobilindustrie entsprechen. Dies zeigt sich besonders deutlich hinsichtlich der Anforderungen an die Viskosität einerseits und an die Standsicherheit andererseits.
So ist es unter Verwendung dieser Mikrogele nicht möglich, einen wäßrigen Basislack bereitzustellen, der bei einer Schergeschwindigkeit von 1.000 s^{-1} eine Viskosität von maximal 120 mPa·s hat und dabei so standfest ist, daß die notwendigen Schichtdicken von 20 - 30 µm (in Abhängigkeit des jeweiligen Farbtons) läuferfrei erreicht werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Polymers, das bei Verwendung in farbgebenden oder farblosen Beschichtungsmittelzubereitungen, insbesondere in Basislacken und Klarlacken für die Automobilindustrie, diesen Zubereitungen sowohl die erforderlichen rheologischen Eigenschaften, die dekorativen Eigenschaften, die Gasungsstabilität, als auch die notwendige Haftung unter einem Lack auf Basis von Pulver oder Pulverslurry verleiht.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus

i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

in Gegenwart eines Polyurethans mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und

b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit

iii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;

gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

Diese Aufgabe wird ebenso gelöst durch ein Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus

i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

in Gegenwart eines Polyurethans mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und

b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit

ii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

iii) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;

gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

Gleichermaßen wird die Aufgabe durch ein Polymer gelöst, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus

i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

in Gegenwart eines Polyurethans mit einem mittleren Molgewicht von 1.000 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 500 und einer OH-Zahl zwischen 100 bis 400; wobei das Polyurethan mindestens eine freie Carboxylgruppe aufweist, die aus Trimellithsäure oder Trimellithsäureanhydrid stammt; und

b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit

iii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

iv) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iv) 100 Gew.-% beträgt;

gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

Eine weitere erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist durch ein Polymer gegeben, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus

i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

in Gegenwart eines Polyurethans mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl

zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und

b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit

ii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (ii) 100 Gew.-% beträgt;

gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

Diese Polymere haben gegenüber den Mikrogelen des Standes der Technik den Vorteil, daß sie einem Metallicbasislack eine hervorragende Gasungsstabilität sowie ausgezeichnete rheologische Eigenschaften verleihen, wobei es mit diesem Metallicbasislack erstmals möglich ist, in herkömmlichen Mehrschichtlackierungen von Automobilen unter einer Klarlackschicht aus einem Pulverklarlack oder einem Pulverslurryklarlack eine ausreichende Haftung und Schwitzwasserbeständigkeit zu erzielen, ohne daß bei Verwendung einer Pulverklarlackslurry der sogenannte "mud-cracking"-Effekt auftritt.
Die rheologischen Eigenschaften der unter Verwendung dieser Polymere hergestellten Beschichtungszusammensetzungen sind gegebenüber denen des Standes der Technik deutlich verbessert. So kann mit einem Lack, der das erfindungsgemäße Polymer beispielsweise in einer Menge von 20 Gew.-% (bezogen auf den Festkörperanteil) enthält, eine Viskosität von höchstens 100 mPa.s bei einer Schergeschwindigkeit von 1.000 $^{-1}$ erhalten werden, wobei die Trockfilmdicke der ausgehärteten Basislackschicht mindestens 20 µm beträgt, ohne daß Läufer zu beobachten sind.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Polyurethan wird hergestellt aus den in der Polyurethanchemie bekannten Di- oder Polyisocyanaten und mindestens einem Polyesterpolyol, das im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist. Zusätzlich können auch Polyole verwendet werden, wie sie für die Herstellung handelsüblicher Polyurethane bekannt sind (vgl. D. Stoye, W. Freitag, "Lackharze", Carl Hanser Verlag, München (1996), S. 183 -230). Als Polyesterpolyol werden solche Verbindungen bezeichnet, die im statistischen Mittel mindestens zwei Esterbindungen und mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül aufweisen. Unter diesem Begriff werden aber auch Addukte von Carbonsäureanhydriden mit Polyolen verstan-

den. Solche Addukte können darüber hinaus mit Monoepoxyverbindungen umgesetzt werden, wie sie im Handel unter der Bezeichnung Cardura von der Firma Shell erhältlich sind.
Das erfindungsgemäß verwendete Polyurethan kann des weiteren in an sich bekannter Weise mit einem Diamin oder einem Addukt aus Diaminen und Hydroxyalkyl(meth)-acrylaten kettenverlängert sein.

Besonders gute Ergebnisse in bezug auf das erfindungsgemäße Polymer können erhalten werden, wenn die freie Carboxylgruppe des Polyesterpolyols aus Trimellithsäure oder Trimellithsäureanhydrid stammt. Dies ermöglicht eine besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeit während der Vernetzung.
Eine mögliche Erklärung für diese Tatsache könnte die vergleichsweise starke Acidität der Carboxylgruppe der Trimellithsäure sein.

Die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers eingesetzte ethylenisch monofunktionelle Verbindung kann in den Schritten a) und b) gleich oder verschieden sein.
Auch kann die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers eingesetzte ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) gleich oder verschieden sein.

Besonders geeignete Beispiele für die ethylenisch monofunktionelle Verbindung sind Alkylester oder Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure. Ebenso eignen sich Vinylacetat, Vinyltoluol, Styrol, Acrylamid.
Als Alkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat sind solche mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest bevorzugt, wobei der Alkylrest substituiert oder unsubstituiert sein kann.
Als Alkyl(meth)acrylat sind insbesondere Laurylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, tert.-Butylcylohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Glycidyl-(meth)acrylat und Trimethylcylohexyl(meth)acrylat zu nennen.
Besonders bevorzugt sind α-Ethylhexyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, n-Butyl-(meth)acrylat und tert.-Butyl(meth)acrylat.
Als Hydroxyalkyl(meth)acrylat sind bevorzugterweise 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hexandiol-1,6-mono-(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat zu nennen.

Als ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung werden vorzugsweise Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureester polyfunktioneller Alkohole eingesetzt. Insbesondere werden Allyl(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat verwendet.

Die zuvor genannten ethylenisch mono- bzw. di- oder multifunktionellen Verbindungen können alleine oder in Abmischung eingesetzt werden.
In Abmischung mit den ethylenisch monofunktionellen Verbindungen oder den ethylenisch di- oder multifunktionellen eignet sich insbesondere ein Polyester oder ein Polyurethan mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der im statistischem Mittel bis zu eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthält.
In Abmischung mit ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindungen eignet sich ebenfalls ein Polyester oder ein Polyurethan mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der im statistischen Mittel mindestens 1,5 polymerisierbare Doppelbindungen pro Molekül enthält.
Das Molekulargewicht des Polyesters oder des Polyurethans kann durch das Mengenverhältnis und die Funktionalität der eingesetzten Ausgangsverbindungen gesteuert werden.

Die Menge an polymerisierbaren Doppelbindungen im Polyester kann durch die Menge der in den Polyester eingebauten Polyole und/oder Polycarbonsäuren, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, gesteuert werden.
Je nach Viskosität des hergestellten Polyesters kann dieser zur besseren Handhabung in niedrigmolekularen ethylenisch monofunktionellen Verbindungen angelöst werden, die ebenfalls zur Polymerisation verwendet werden. Zur Herstellung des Polyesters eignen sich Polyole ohne polymerisierbare Doppelbindung wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Hexaethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, 1,3-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolmonoester, Dimethylolpropionsäure und perhydriertem Bisphenol A; Trimethylolpropan und Glycerin; sowie Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Di-(Trimethylolpropan).
Als Polycarbonsäuren ohne polymerisierbare Doppelbindung eignen sich Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, 1,2-Cyclohexandicarbonsäure, 1,3-Cyclo-

hexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Dodecandisäure, Dodecandicarbonsäure; dimere und polymere Fettsäuren und Trimellithsäure; sowie die möglichen Anhydride der zuvor genannten Säuren.

Als Polyole mit polymerisierbarer Doppelbindung eignen sich solche, ausgewählt aus der Gruppe

- von 1,4-Butendiol, Dimethylolpropionsäureallylester, Dimethylolpropionsäurevinylester, Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether;
- der Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an einen eine Carboxylgruppe aufweisenden Polyester; sowie
- Anlagerungsprodukte aus Allylglycidylether oder Glycidyl(meth)acrylat an Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Milchsäure, Citronensäure oder Dimethylolpropionsäure.

Als Polycarbonsäuren mit polymerisierbarer Doppelbindung eignen sich Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Aconitsäure sowie deren mögliche Anhydride.

Die Menge an polymerisierbaren Doppelbindungen im Polyurethan kann durch die Menge der in dem Polyurethan eingebauten Bausteine, die eine polymerisierbare Doppelbindung enthalten, gesteuert werden.
Je nach Viskosität des hergestellten Polyurethans kann zur besseren Handhabung in solchen niedrigmolekularen ethylenisch monofunktionellen Verbindungen angelöst werden, die ebenfalls zur Polymerisation verwendet werden.
Zur Herstellung des Polyurethans eignen sich Polyisocyanate aus der Gruppe von 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylylendiisocyanat), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan) und 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300).

Als Umsetzungsprodukte mit Polyisocyanat zur Herstellung des Polyurethans eignen sich die aus der Polyurethanchemie bekannten Rohstoffe wie Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, niedrigmolekulare Polyole und Diamine.
Zum Einbau von polymerisierbaren Doppelbindungen können niedrigmolekulare Polyole mit polymerisierbaren Doppelbindungen, Polyesterpolyole, die Bausteine mit polymerisierbaren Doppelbindungen enthalten und auch Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl-

(meth)acrylat, Hexandiol-1,6-mono(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, verwendet werden.

Vorteilhafterweise hat das Polyurethan ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 5.000, besonders bevorzugt zwischen 750 und 2.500; eine Säurezahl zwischen 30 und 120, besonders bevorzugt zwischen 40 und 80; und eine OH-Zahl zwischen 150 und 300, besonders bevorzugt zwischen 220 und 280.

Bei dem erfindungsgemäß einzusetzendem Vernetzer handelt es sich vorzugsweise um ein Aminoplastharz oder ein Polyisocyanat.
Als Polyisocyanat sind besonders 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylylendiisocyanat), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan) und 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300) zu nennen. Das Polyisocyanat kann hydrophil modifiziert werden, um so eine gleichmäßigere Vernetzung des Reaktionsproduktes zu erreichen.

Besonders ausgezeichnete Ergebnisse werden mit einem Melaminharz erhalten.

Im Hinblick auf eine industrielle Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers hat es sich als günstig herausgestellt, wenn der Neutralisationsgrad des Polyesterpolyols während des gesamten Herstellungsvorgangs zwischen 30 und 100 %, insbesondere zwischen 50 und 80 %, liegt. Dies ermöglicht eine besonders hohe Konstanz der gewünschten Eigenschaften der hergestellten Polymere.
Die Auswahl des optimalen Neutralisationsgrades kann vom Fachmann durch wenige Laborversuche ermittelt werden.

Die Polymerisation des erfindungsgemäßen Polymers entsprechend den Schritten a) und b) erfolgt anhand der bekannten Verfahren, die für eine radikalische Polymerisation in wäßriger Phase geeignet sind. Zu nennen ist hier das Verfahren der Emulsionspolymerisation.
Es ist auch möglich, jedoch nicht zwingend, daß die Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines Düsenstrahldispergators oder eines Wasserstrahlemulgators durchgeführt wird. Hierdurch können einheitlichere Teilchengrößen erreicht werden.

Als Polymerisationsinitiatoren können die für die Emulsionspolymerisation üblichen Peroxodisulfate, Wasserstoffperoxid oder auch organische Peroxide verwendet werden. Es sind auch andere Initiatoren wie z.B. Azoisobuttersäuredinitril verwendbar.
Als besonders vorteilhaft hat sich die Polymerisationsinitiierung durch ein Redoxsystem erwiesen. Dieses in der Emulsionspolymerisationstechnik gut bekannte Verfahren nutzt die Tatsache aus, daß Hydroperoxide durch geeignete Reduktionsmittel schon bei sehr niedrigen Temperaturen zum radikalischen Zerfall angeregt werden.
Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Natriummetabisulfit oder dessen Formaldehyanlagerungsprodukt (Na-Hydroxymethansulfinat). Sehr gut geeignet ist auch Isoascorbinsäure. Besonders vorteilhaft ist die Kombination aus tert.-Butylhydroperoxid, (Iso)ascorbinsäure und Eisen(II)sulfat.
Die Verwendung dieser Mischung hat den Vorteil, daß die Polymerisation bei Raumtemperatur gestartet werden kann.

Das erfindungsgemäße Polymer kann insbesondere für wäßrige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

Eine bervorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in wäßrigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken für die Lackierung von Automobilen.
Die erfindungsgemäßen Polymere verleihen diesen wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalleffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen, Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch unterschiedliche Klarlacke, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben, wie Haftungs-, Steinschlag- und Schwitzwasserbeständigkeit, zeigen.
So können die erfindungsgemäßen Polymere ebenso gut für die Herstellung von wäßrigen Klarlacken, Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Um zu Polymeren in nicht-wäßriger Phase zu gelangen, muß den erfindungsgemäßen, in wäßriger Phase vorliegenden Polymeren, entsprechend einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, das Wasser entzogen werden.
Dies kann durch jedes bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, geschehen.

Nach dem Wasserentzug kann das erfindungsgemäße Polymer in Pulverform oder als harzartige Masse vorliegen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung wird das in wäßriger Phase vorliegende Polymer in eine flüssige organische Phase überführt. Dies kann durch eine azeotrope Destillation geschehen. Hierbei kann man so verfahren, daß die wäßrige Polymerdispersion bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich in einen Reaktor gegeben wird, der ein Schleppmittel, d.h. ein Lösemittel oder ein Gemisch mehrerer Lösemittel, von denen mindestens eines ein Azeotrop mit Wasser bildet, enthält.
Der Reaktor ist mit einer geeigneten Kondensierungsvorrichtung und einem Wasserabscheider mit Rücklauf zum Reaktor ausgestattet. Nach Erreichen der Siedetemperatur des Azeotropes steigt die gasförmige azeotrope Phase (d.h. Schleppmittel und Wasser) in die Kondensierungsvorrichtung auf. Dort kondensiert das Azeotrop und läuft von dort in den Wasserabscheider. Im Wasserabscheider erfolgt eine Phasentrennung zwischen dem Schleppmittel und dem Wasser. Bei einer kontinuierlich durchgeführten azeotropen Destillation fließt das Schleppmittel wieder zurück in den Reaktor, so daß nur geringe Mengen an Schleppmittel eingesetzt werden müssen. Das aus dem Wasserabscheider erhaltene Wasser ist frei von organischen Bestandteilen und kann erneut zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerdispersion eingesetzt werden.
Das Schleppmittel kann aus der Gruppe von Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Pentanol, Hexanol oder Ethylhexanol ausgewählt sein.
Ein wesentlicher Vorteil hierbei ist, daß das Schleppmittel nach erfolgter Überführung in die organische Phase dort verbleibt und für die Verwendung lösemittelhaltiger Beschichtungszusammensetzungen von Vorteil ist. Hinsichtlich der weiteren Verwendung dieser in organischen Phase vorliegenden Polymere zur Herstellung von lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich bei den genannten Schleppmitteln um geeignete Lösemittel.
Dieses Verfahren zeichnet sich aufgrund der gleichzeitigen Wiederverwendung des Schleppmittels und des anfallenden Wassers ohne zusätzliche Verfahrensschritte durch ein außerordentliches Maß an Umweltverträglichkeit aus, da keine zu entsorgende Nebenprodukte entstehen, die im Vergleich mit bekannten Herstellungsverfahren in großen Mengen anfallen.

In einer besonderen Form der azeotropen Destillation wird diese dergestalt durchgeführt, daß die wäßrige Polymerdispersion in ein Gemisch eines Schleppmittels und einem hochsiedenden, organischen Lösemittel gegeben wird. Dieses hochsiedende, organische Lösemittel verhindert während der Überführung in die organische Phase ein Anbacken des Polymers an der Wand des Reaktors.
Das hochsiedende Lösemittel kann aus der Gruppe der Glykolester, wie z.B. Butylglykolacetat und/oder Butyldiglykolacetat ausgewählt sein.
Wie im Falle des Schleppmittels handelt es sich bei dem hochsiedenden Lösemittel ebenfalls um eine für eine lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzung übliche Komponente.
Das auf diese Weise erhältliche erfindungsgemäße Polymer kann insbesondere für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.
Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in lösemittelhaltigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen.
Dieses in organischer Phase vorliegende erfindungsgemäße Polymer verleiht diesen lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen ebenfalls ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalliceffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen (SCA - Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch Klarlack, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben zeigen.
Die erfindungsgemäßen Polymere können ebenso gut für die Herstellung von lösemittelhaltigen Klarlacken, Coil-Coatingzusammensetzungen und Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

Eine weitere Besonderheit des erfindungsgemäßen Polymers liegt in seiner hohen Scherbeständigkeit. Diese Eigenschaft ermöglicht erstmals eine Verwendung solcher Polymere zur Herstellung von Pigmentzubereitungen, insbesondere als Anreibemittel für Tönpasten. Hierdurch wird erreicht, daß die so hergestellten Tönpasten einen hohen Pigmentgehalt bei gleichzeitig niedriger Viskosität aufweisen.

183/98004-3
21. April 1999

Patentansprüche

1) Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
 a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus
 i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;
 ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

 in Gegenwart eines Polyurethans mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und
 b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
 iii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

 durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;

 gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

2) Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
 a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus
 i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

 in Gegenwart eines Polyurethans mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens

eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und

b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit

ii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

iii) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iii) 100 Gew.-% beträgt;

gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

3) Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem

a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus

i) 7,5 bis 93 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

ii) 0,3 bis 47,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

in Gegenwart eines Polyurethans mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und

b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit

iii) 2,5 bis 83 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

iv) 0,1 bis 42,5 Gew.-% mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung;

durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (iv) 100 Gew.-% beträgt;

gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

4) Polymer, erhältlich durch ein mehrstufiges Polymerisationsverfahren, bei dem
 a) in einem ersten Schritt eine Polymerisation in wäßriger Phase einer Monomerenmischung aus
 i) 15 bis 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

 in Gegenwart eines Polyurethans mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 20.000, einer Säurezahl zwischen 25 und 150 und einer OH-Zahl zwischen 50 bis 350; wobei das Polyurethan im statistischen Mittel mindestens eine, aus einem Polyesterpolyol stammende freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweist; und
 b) in einem folgenden Schritt eine Umsetzung des aus Schritt a) erhaltenen Produkts mit
 ii) 5 bis 85 Gew.-% mindestens einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung;

 durchgeführt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (i) bis (ii) 100 Gew.-% beträgt;

 gefolgt von einer Umsetzung des aus Schritt b) erhaltenen Produkts mit einem Vernetzer.

5) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die freie Carboxylgruppe des Polyesterpolyols aus Trimellithsäure oder Trimellithsäureanhydrid stammt.

6) Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) gleich ist.

7) Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) verschieden ist.

8) Polymer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung in den Schritten a) und b) gleich ist.

9) Polymer nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung in den Schritten in den Schritten a) und b) verschieden ist.

10) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkylester oder Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure.

11) Polymer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung Vinylacetat, Vinyltoluol, Styrol, Acrylamid oder ein Alkyl(meth)acrylat oder Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ist.

12) Polymer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von Laurylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, tert.-Butylcylohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat und Trimethylcylohexyl(meth)acrylat.

13) Polymer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von α-Ethylhexyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat und tert.-Butyl(meth)acrylat.

14) Polymer nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxyalkyl(meth)acrylat ausgewählt ist aus der Gruppe von 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Hexandiol-1,6-mono(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat.

15) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Diacrylate, Triacrylate und/oder (Meth)acrylsäureestern von polyfunktionellen Alkoholen.

16) Polymer nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung Allyl(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat oder Trimethylolpropantri(meth)acrylat ist.

17) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch monofunktionelle Verbindung teilweise ein Polyester oder ein Polyurethan ist mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der

bzw. das im statistischen Mittel bis zu eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthält.

18) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die ethylenisch di- oder multifunktionelle Verbindung teilweise ein Polyester oder ein Polyurethan ist mit einer Säurezahl von weniger als 5, insbesondere weniger als 3, der bzw. das im statistischen Mittel bis zu eine polymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthält.

19) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 700 und 5.000, besonders bevorzugt zwischen 750 und 2.500; eine Säurezahl zwischen 30 und 120, besonders bevorzugt zwischen 40 und 80; und eine OH-Zahl zwischen 150 und 300, besonders bevorzugt zwischen 220 und 280, hat.

20) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer ein Aminoplastharz oder ein Polyisocyanat ist.

21) Polymer nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Aminoplastharz ein Melaminharz ist.

22) Polymer nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat ausgewählt ist aus der Gruppe von 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylylendiisocyanat), (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan) und 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300).

23) Polymer nach Anspruch 20 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat hydrophil modifiziert ist.

24) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Neutralisationsgrad des Polyesterpolyols während des gesamten Herstellungsvorgangs zwischen 30 und 100 %, insbesondere zwischen 50 und 80 %, liegt.

25) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation als Emulsionspolymerisation unter Verwendung eines Düsenstrahldispergators oder eines Wasserstrahlemulgators durchgeführt wird.

26) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation entsprechend den Schritten a) und b) als Redoxpolymerisation unter Verwendung von Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat und mindestens eines Hydroperoxids durchgeführt wird.

27) Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in eine wasserfreie Form überführt wird.

28) Verwendung eines Polymers nach einem der vorhergehenden Ansprüche für wäßrige oder lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen.

29) Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 27 für wäßrige oder lösemittelhaltige Basislacke, Effektbasislacke oder Klarlacke in der Automobilindustrie.

30) Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 27 für wäßrige oder lösemittelhaltige Pigmentzubereitungen.